Spiro [3.3] heptyle-(2) mit alternierenden Alkylengruppen und ein neuer Weg in die Bicyclo [3.3.1] nonan- und Bicyclo [3.2.1] octan- Reihe

(Auszug)

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Siegfried Billenstein aus Heilsbronn/Mfr.

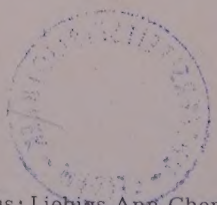
1964

Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstraße
Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg

1965 № 138

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 25.11.1964
Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Buchta
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse



Sonderdruck aus: Liebigs Ann. Chem. **685**, 74-88 (1965)
Naturwissenschaften **51**, 383 (1964)

SONDERDRUCK AUS
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

Spirocyclische Verbindungen, IV

SPIRO[3.3]HEPTYL-(2)-ALKYLEN-VERBINDUNGEN

von EMIL BUCHTA und SIEGFRIED BILLENSTEIN

Herrn Professor Dr. A. Steinhofer, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, aus Anlaß des 100jährigen Firmenjubiläums gewidmet

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Liebigs Ann. Chem. **685**, 74–88 (1965)

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

Spirocyclische Verbindungen, IV[1]

SPIRO[3.3]HEPTYL-(2)-ALKYLEN-VERBINDUNGEN

von EMIL BUCHTA und SIEGFRIED BILLENSTEIN[2]

Herrn Professor Dr. A. Steinhofer, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, aus Anlaß des 100jährigen Firmenjubiläums gewidmet

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 3. Oktober 1964

Die Darstellung von Spiro[3.3]heptylen-(2) mit alternierenden Alkylen-Gruppen wird beschrieben. Vc und Xc, bei denen die Spiro[3.3]heptan-Einheiten durch eine Methylen-Gruppe getrennt sind, werden aus Spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2) (Ia) erhalten; XIVc, mit zwischengeschalteter Äthylen-Gruppe, wird aus Spiro[3.3]heptyl-(2)-essigsäureäthylester (XIa) dargestellt. — Durch Dimerisierung des aus dem Säurechlorid Vd intermediär gebildeten Ketens zum Diketon XV, das mit Dithioäthylenglykol in Gegenwart von BF_3-ätherat zur Tetrathia-Verbindung XVI umgesetzt wird, und Entschwefelung von XVI entsteht 2.12-Bis-{spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-tetraspiro[3.1.1.1.3.1.1.1]hexadecan (XVII).

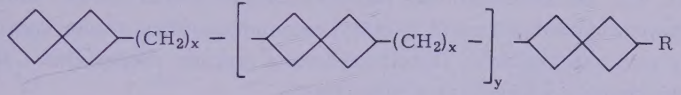
Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine Variante des von BUCHTA und GEIBEL[3] aufgefundenen Verfahrens zum sukzessiven Aufbau von

[1] III. Mitteilung: E. BUCHTA und K. GEIBEL, Liebigs Ann. Chem. **678**, 53 (1964).

[2] Diplomarbeit S. BILLENSTEIN, Univ. Erlangen-Nürnberg 1962; vgl. Vorträge von E. BUCHTA auf der Chemiedozenten-Tagung in Greifswald am 24. 4. 1963 und im Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Bukarest am 16. 9. 1963.

[3] E. BUCHTA und K. GEIBEL, Liebigs Ann. Chem. **648**, 36 (1961).

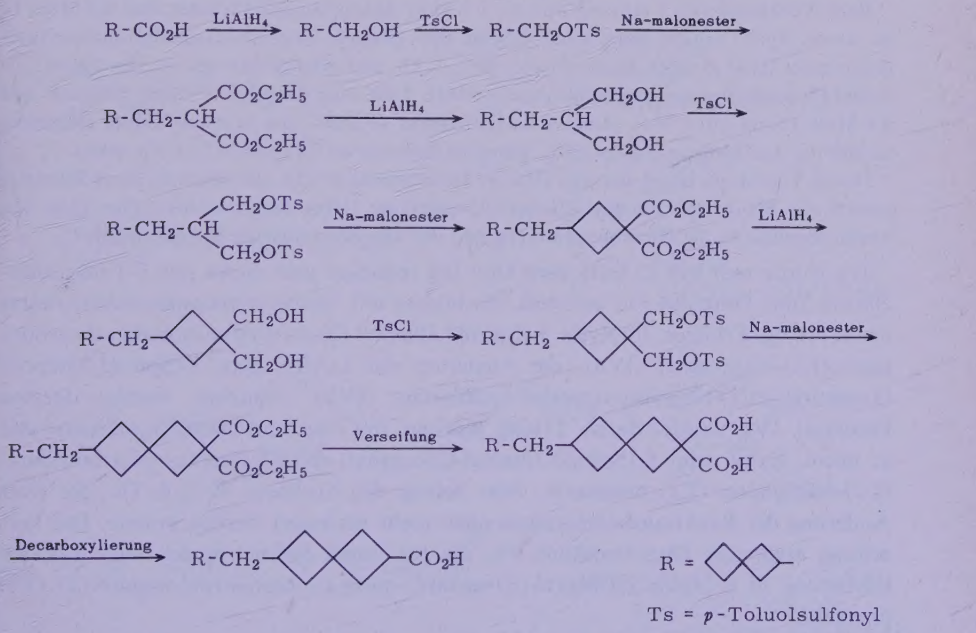
Spiranen, Oligo- und Polyspiranen mit Cyclobutan-Ringen[4], die die Darstellung von Spiro[3.3]heptylen-(2) mit alternierenden Alkylen-Gruppen gestattet. In diesen Verbindungen sind zwei, drei oder mehr Spiro[3.3]heptyl-(2)-Reste jeweils durch eine, zwei oder mehr Methylen-Gruppen zu einer langen Kette verbunden.



Vc: x = 1, y = 0, R = CO_2H; Xc: x = 1, y = 1, R = CO_2H; XIVc: x = 2, y = 0, R = CO_2H

Syntheseprinzip

Die Carboxyl-Gruppe der Spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2)[3] (Ia) wird durch Lithiumalanat zur Hydroxymethyl-Gruppe reduziert; mit *p*-Toluolsulfochlorid erhält man daraus das Tosylat, dessen Umsetzung mit Natrium-malonsäurediäthyl-



Ts = *p*-Toluolsulfonyl

[4a] E. Buchta und W. Theuer, Liebigs Ann. Chem. **666**, 81 (1963). — [4b] Diplomarbeit M. Fischer, Univ. Erlangen-Nürnberg 1962. — [4c] Diplomarbeit W. Merk, Univ. Erlangen-Nürnberg 1963; vgl. auch E. Buchta und W. Merk, Naturwissenschaften **50**, 441 (1963). — [4d] Dissertation P. Stoss, Univ. Erlangen-Nürnberg 1964. — [4e] Diplomarbeit H. Ahne, Univ. Erlangen-Nürnberg 1964. — [4f] Diplomarbeit D. Herrmann, Univ. Erlangen-Nürnberg 1964. — [4g] Diplomarbeit A. Kröniger, Univ. Erlangen-Nürnberg 1964.

ester einen substituierten Malonester liefert. Dieser wird mit $LiAlH_4$ zum Bis-hydroxymethyl-Derivat reduziert, aus dessen Ditosylat mit Hilfe einer Malonester-Synthese ein in 3-Stellung substituierter Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester entsteht. Erneute $LiAlH_4$-Reduktion liefert 3-substit. 1.1-Bis-hydroxymethyl-cyclobutan, das nun als Ditosylat mit Natrium-malonsäurediäthylester zum 6-substit. Spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester umgesetzt zu werden vermag. Dessen Verseifung und anschließende Decarboxylierung ergeben wieder eine Carbonsäure, von der aus analog weitergebaut werden kann.

SPIRO[3.3]HEPTYL-(2)-METHYLEN-VERBINDUNGEN

Wir reduzierten *Spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2)* (Ia) mit $LiAlH_4$ in äther. Lösung zum 2-Hydroxymethyl-spiro[3.3]heptan (Ib), das in das Tosylat Ic übergeführt wurde. Bei der Umsetzung von Ic mit Natrium-malonsäurediäthylester wurde ein Gemisch zweier Ester (IIa und IIIa) erhalten.

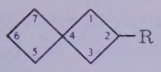
Beim Verhältnis von 1 Atom Natrium, 1.7 Moll. Malonsäurediäthylester und 0.6 Moll. Ic in absol. Xylol erhielt man nach 6 Stdn. den {Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-malonsäurediäthylester (IIa) in einer Ausbeute von 90% d. Th. und geringe Mengen an Bis-{spiro[3.3]-heptyl-(2)-methyl}-malonsäurediäthylester (IIIa). Läßt man hingegen 1 Atom Natrium und 0.6 Moll. Ic mit nur 1 Mol. Malonsäurediäthylester 10 Stdn. lang in absol. Toluol reagieren, so fällt die Ausbeute an IIa auf 55%, während diejenige an IIIa auf 20% d. Th. steigt.

Durch Verseifung bildet sich aus IIIa die Dicarbonsäure IIIb, die oberhalb ihres Schmelzpunkts zur Bis-{spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-essigsäure (IIIc) decarboxyliert. Der Ester IIa wurde ebenfalls in die Dicarbonsäure IIb und die Monocarbonsäure IIc übergeführt.

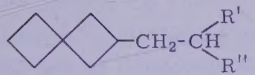
IIa wurde nun mit $LiAlH_4$ zum Diol IId reduziert und dieses mit *p*-Toluolsulfochlorid zum Ditosylat IIe verestert. Es bildete mit Natrium-malonsäurediäthylester nach 11stdg. Erhitzen in Xylol 3-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (IVa), der wiederum mit $LiAlH_4$ zum 3-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-(1.1)-bis-hydroxymethyl-cyclobutan (IVb) reduziert wurde. Dessen Ditosylat IVc wurde durch 22stdg. Kochen mit Natrium-malonsäurediäthylester in absol. Xylol zum 6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (Va) umgesetzt. Hier betrug die Ausbeute 40% d. Th., die trotz Änderung der Reaktionsbedingungen nicht mehr gesteigert werden konnte. Die Verseifung ergab die Dicarbonsäure Vb, die bei ihrem Schmelzpunkt unter Decarboxylierung in *6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2)* (Vc) übergeht.

Die Ester IIa und IVa wurden in absol. methanol. Lösung von Mg-methylat mit Harnstoff zu 5-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-barbitursäure (VI) bzw. 6.8-Diaza-5.7.9-trioxo-2-{spiro-[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.5]nonan (VII) kondensiert.

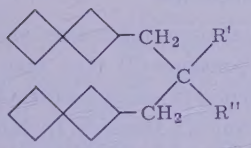
Die *Carbonsäure Vc* ergab analog durch $LiAlH_4$-Reduktion das Diol Ve, dessen Ditosylat Vf mit einer Ausbeute von 75% d. Th. in den Ester VIIIa übergeführt werden konnte. Nach Reduktion des Esters zum Diol VIIIb und dessen Veresterung

I 

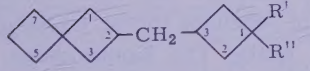
Ia: R = CO_2H
b: R = CH_2OH
c: R = CH_2OSO_2-C_6H_4-$CH_3(p)$
d: R = COCl

II 

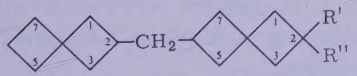
IIa: R' = R'' = $CO_2C_2H_5$
b: R' = R'' = CO_2H
c: R' = H, R'' = CO_2H
d: R' = R'' = CH_2OH
e: R' = R'' = CH_2OSO_2-C_6H_4-$CH_3(p)$

III 

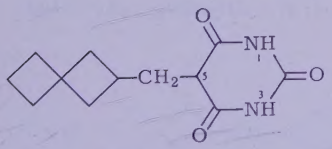
IIIa: R' = R'' = $CO_2C_2H_5$
b: R' = R'' = CO_2H
c: R' = H, R'' = CO_2H

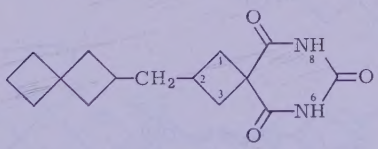
IV 

IVa: R' = R'' = $CO_2C_2H_5$
b: R' = R'' = CH_2OH
c: R' = R'' = CH_2OSO_2-C_6H_4-$CH_3(p)$

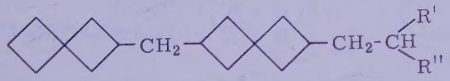
V 

Va: R' = R'' = $CO_2C_2H_5$
b: R' = R'' = CH_2OH
c: R' = H, R'' = CO_2H
d: R' = H, R'' = COCl
e: R' = H, R'' = CH_2OH
f: R' = H, R'' = CH_2OSO_2-C_6H_4-$CH_3(p)$

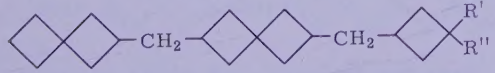
VI 



VII

VIII 

VIIIa, IXa: R' = R'' = $CO_2C_2H_5$
b: R' = R'' = CH_2OH
c: R' = R'' = CH_2OSO_2-C_6H_4-$CH_3(p)$

IX 

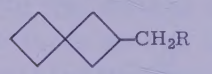
X

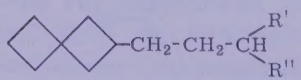
Xa: R' = R'' = $CO_2C_2H_5$
b: R' = R'' = CO_2H
c: R' = H, R'' = CO_2H

mit *p*-Toluolsulfochlorid wurde das Ditosylat VIIIc erhalten. Die Kondensation zum Ester IXa erfolgte mit 70-proz. Ausbeute. Das Diol IXb — aus IXa mit $LiAlH_4$ erhalten — bildete das Ditosylat IXc. Die Angliederung des zweiten Cyclobutan-Rings zur Spirogruppierung durch 17stdg. Erhitzen von IXc mit überschüss. Natrium-malonsäurediäthylester geschah analog Va ebenfalls nur in 40-proz. Ausbeute. Der gebildete Ester Xa wurde im Rohzustand zur Dicarbonsäure Xb verseift, aus der durch Decarboxylierung als Endprodukt dieser Reihe (nach insgesamt 28 Stufen) die *6-⟨6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl⟩-spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2)* (Xc) entstand.

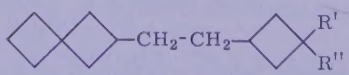
SPIRO[3.3]HEPTYL-(2)-ÄTHYLEN-VERBINDUNGEN

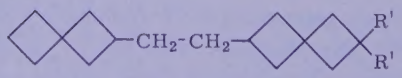
Für eine zweite Reihe, bei der die Spiro[3.3]heptan-Einheiten durch eine *Äthylen-Gruppe* getrennt sind, wurde die Spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2) (Ia) über das Säurechlorid Id und das Diazoketon in den Spiro[3.3]heptyl-(2)-essigsäureäthylester (XIa) verwandelt. XIa wurde mit $LiAlH_4$ zum β-{Spiro[3.3]heptyl-(2)}-äthanol (XIb) reduziert, und über das Tosylat XIc ergab sich der Ester XIIa. Vom 2-⟨β-{Spiro[3.3]heptyl(2)}-äthyl⟩-propandiol-(1.3) (XIIb) gelangte man zum Ditosylat XIIc, das mit Natrium-malonsäurediäthylester zum in 3-Stellung substit. Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (XIIIa) umgesetzt wurde. Die Kondensation des Ditosylats XIIIc, das quantitativ aus dem Diol XIIIb erhalten werden konnte, zum 6-⟨β-{Spiro[3.3]heptyl-(2)}-äthyl⟩-spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (XIVa) war wieder mit einer Ausbeute von 50% d. Th. möglich. XIVa wurde zur Dicarbonsäure XIVb verseift, deren Decarboxylierung *6-⟨β-{Spiro[3.3]heptyl-(2)}-äthyl⟩-spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2)* (XIVc) lieferte.

XI  XIa: R = $CO_2C_2H_5$
b: R = CH_2OH
c: R = CH_2OSO_2-C_6H_4-$CH_3(p)$

XII 

XIIa, XIIIa: R' = R'' = $CO_2C_2H_5$
b: R' = R'' = CH_2OH
c: R' = R'' = CH_2OSO_2-C_6H_4-$CH_3(p)$

XIII 

XIV  XIVa: R' = R'' = $CO_2C_2H_5$
b: R' = R'' = CO_2H
c: R' = H, R'' = CO_2H

SYNTHESE VON BIS-{SPIRO[3.3]HEPTYL-(2)-METHYL}-TETRASPIRAN (XVII)

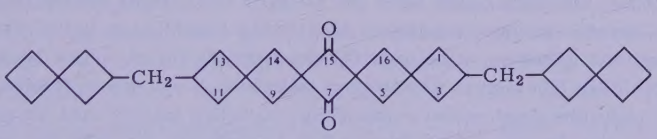
Der Kohlenwasserstoff XVII wurde nach einem „Dimerisierungsverfahren" erhalten.

Vor über 60 Jahren fand WEDEKIND[5], daß beim Erhitzen von Säurechloriden der Formel (R′, R″)CH—COCl mit Triäthylamin tetrasubstit. Cyclobutandione-(1.3) gebildet werden. Auch Cycloalkan-, Spiran- und Oligospiran- sowie Oxa-spiran- und Oxa-oligospiran-carbonsäurechloride geben diese Reaktion. So entstehen aus Cyclopentancarbonsäurechlorid 6.12-Dioxo-dispiro[4.1.4.1]dodecan[6], aus Cycloheptancarbonsäurechlorid 8.16-Dioxo-dispiro-[6.1.6.1]hexadecan[7], aus 11-Oxa-trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan-carbonsäurechlorid 13.29-Dioxo-3.23-dioxa-octaspiro[5.1.1.1.1.1.1.1.5.1.1.1.1.1.1.1]dotriacontan[4a] und aus Tetraspiro[3.1.1.1.5.1.1.1]octadecan-carbonsäurechlorid 15.34-Dioxo-decaspiro[5.1.1.1.1.1.1.1.1.1.-5.1.1.1.1.1.1.1.1.1]octatriacontan[1]. — Weitere Beixpiele sind bei Lit.[4b, d–g] zu finden.

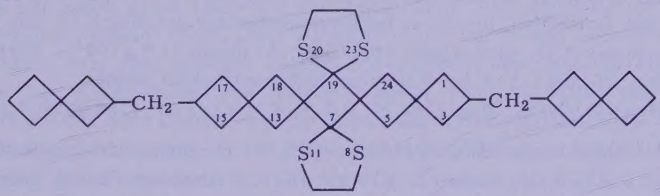
Wir erhitzten das rohe *Säurechlorid Vd* mit Triäthylamin in Benzol und erhielten in 20-proz. Ausbeute 2.12-Bis-{spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-7.15-dioxo-tetraspiro[3.1.1.1-3.1.1.1]hexadecan (XV), das mit Hydroxylamin-hydrochlorid ein Dioxim bildet.

Den Beweis für das Vorliegen von XV konnten wir in zweifacher Weise führen: 1) Die Molekulargewichtsbestimmung des über die Tetrathia-Verbindung XVI dargestellten Kohlenwasserstoffs XVII ergab den erwarteten Wert. — 2) Das IR-Spektrum von XV beweist ebenfalls die Diketon-Struktur; im Gebiet von 1740—1760 cm^{-1} befindet sich eine starke Bande, die auf CO-Schwingungen zurückzuführen ist, während im Gebiet bei 1600 cm^{-1}, wo die C=C-Schwingung auftreten müßte, keinerlei Absorption stattfindet.

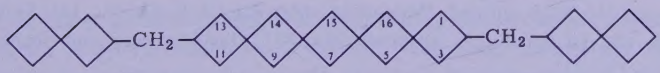
XV



XVI



XVII



5) E. WEDEKIND, Liebigs Ann. Chem. **323**, 246 (1902); E. WEDEKIND und W. WEISSWANGE, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1631 (1906); s. auch W. E. HANFORD und J. C. SAUER, Org. Reactions **3**, 108 (1946).

6) H. M. WALBORSKY, J. org. Chemistry **18**, 702 (1953).

7) Teil der Dissertation M. FISCHER, Univ. Erlangen-Nürnberg 1965.

Zur Überführung in das *2.12-Bis-{spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-tetraspiro[3.1.1.1-3.1.1.1]hexadecan* (XVII) setzten wir XV in Gegenwart von BF_3-ätherat mit Dithioäthylenglykol zur Tetrathia-Verbindung XVI um, die als Rohprodukt mit RANEY-Nickel in Benzol/Äthanol nach WOLFROM und KARABINOS[8] entschwefelt wurde.

Die Arbeit wurde durch Mittel der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik unterstützt, wofür wir Herrn Prof. Dr. A. STEINHOFER herzlich danken möchten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle *Schmelzpunkte* sind unkorrigiert.

2-Hydroxymethyl-spiro[3.3]heptan (Ib). — In einen 1-*l*-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) gibt man 11 g gepulvertes $LiAlH_4$ und 350 ccm absol. Äther. Dann läßt man unter Rühren innerhalb 1 Stde. 23 g *Spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2)* (Ia) in 60 ccm absol. Äther so zutropfen, daß der Äther mäßig siedet. Es wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, in Eis gekühlt und langsam mit 25 ccm Wasser zersetzt. Man läßt 300 ccm 20-proz. Schwefelsäure zutropfen, bis sich alles Hydroxyd gelöst hat, trennt die äther. Phase ab und wäscht sie mit $NaHCO_3$-Lösung; die wäßrige Phase wird mit festem $NaHCO_3$ auf pH 3 gebracht und 5mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen werden über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend vom Äther befreit. Ib destilliert als farbloses, dickes Öl vom $Sdp._{13}$ 84—85°; Ausbeute 18 g (86%).

$C_8H_{14}O$ (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 75.56 H 11.39

Tosylat Ic: In einem 100-ccm-Kolben werden 5.5 g *Ib* in 50 ccm trockenem *Pyridin* gelöst; man verschließt mit einem $CaCl_2$-Rohr und kühlt auf 0° ab. Dann werden 11 g *p-Toluolsulfochlorid* in kleinen Anteilen zugegeben; nach 2 stdg. Stehenlassen bei 0° wird 12 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten, wobei sich Pyridin-hydrochlorid in langen Nadeln abscheidet. Den Kolbeninhalt läßt man zu 65 ccm konz. Salzsäure + 65 g Eis so tropfen, daß die Temperatur 5° nicht übersteigt, wobei zweckmäßig von außen gekühlt wird. Es scheidet sich ein Öl ab, das beim Anreiben nach kurzer Zeit kristallisiert. Es muß bei möglichst tiefer Temperatur abgesaugt werden, da das unreine Ic sonst leicht wieder ölig anfällt. Man kristallisiert aus Petroläther, in dem es bei Raumtemperatur gut löslich ist, um. Nach dem Abkühlen in Aceton/CO_2 wird schnell abgesaugt; Ausbeute 11.5 g (94%). Farblose Blättchen vom Schmp. 29°, die i. Vak. bei Raumtemperatur getrocknet werden.

$C_{15}H_{20}O_3S$ (280.4) Ber. C 64.27 H 7.19 S 11.42 Gef. C 64.31 H 7.22 S 11.66

Spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2)-chlorid (Id). — In einem 250-ccm-Kolben (Rückflußkühler und $CaCl_2$-Rohr) werden 53 g *Ia* mit 160 ccm frisch dest. $SOCl_2$ übergossen und bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach 30 Min. ist die starke Gasentwicklung vorbei, und es wird noch $1^1/_2$ Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Das $SOCl_2$ wird i. Vak. abgezogen und Id destilliert; Ausbeute 50 g (83%) farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom $Sdp._{10}$ 72—73°.

{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-malonsäurediäthylester (IIa). — In einem 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) werden 4.8 g *Natrium* in 50 ccm absol. Xylol granuliert und mit 200 ccm absol. Xylol aufgefüllt. Unter Rühren

[8] M. L. WOLFROM und J. V. KARABINOS, J. Amer. chem. Soc. **66**, 909 (1944).

läßt man 60 g *Malonsäurediäthylester* zutropfen und erhitzt, nachdem sich das meiste Natrium umgesetzt hat, im Ölbad auf 150°. Zu der klaren Lösung gibt man 34 g *Ic* in 100 ccm absol. Xylol so schnell, daß das Xylol am Sieden bleibt; dann hält man noch 6 Stdn. unter Rühren bei 150 –160° (Ölbad). Nach dem Erkalten versetzt man mit 70 ccm Wasser, trennt die organische Phase ab und schüttelt die wäßrige 2mal mit Xylol aus. Die vereinigten Xylolphasen werden mit verd. Salzsäure und anschließend mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Xylol wird i. Vak. entfernt und IIa i. Vak. destilliert; Ausbeute 29 g (90%) farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{0.1-0.2}$ 105—117°; $Sdp._{0.15}$ 112° (nach Redestillation).

$C_{15}H_{24}O_4$ (268.3) Ber. C 67.13 H 9.02 Gef. C 67.06 H 9.14

Aus dem *Destillationsrückstand* werden bei weiterem Aufheizen 2 g *IIIa* erhalten (vgl. S. 82).

Harnstoffderivat von IIa: Man erhält analog der in Lit.[9] angegebenen Vorschrift aus *IIa* nach dem Umkristallisieren aus Propanol 0.95 g (54%) *5-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-barbitursäure* (VI) als farblose Blättchen, die bei 190° zu sintern beginnen und bei 288° (Zers.) schmelzen.

$C_{12}H_{16}N_2O_3$ (236.3) Ber. C 61.00 H 6.83 N 11.86 Gef. C 61.07 H 6.86 N 12.07

{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-malonsäure (IIb). — 8 g *IIa* werden mit 7 g *KOH* in 60 ccm Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das ausgeschiedene *Dikaliumsalz von IIb* wird abgesaugt, in 50 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung in 20 ccm 50-proz. *Schwefelsäure* einfließen gelassen. Die Dicarbonsäure wird abgesaugt und im Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet; Ausbeute 5 g (80%). Aus Ligroin sich fettig anfühlende, farblose Schuppen vom Schmp. 100—101°.

$C_{11}H_{16}O_4$ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 Gef. C 62.42 H 7.53

β-{Spiro[3.3]heptyl-(2)}-propionsäure (IIc). — 4 g rohe *Malonsäure IIb* werden 30 Min. bei *160—190°* (Ölbad) gehalten. Wenn die CO_2-Entwicklung beendet ist, läßt man abkühlen und erhält nach der Destillation 2 g (62%) farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{11}$ 143—144°.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.51 H 9.61

2-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-propandiol-(1.3) (IId). — In einen 2-*l*-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) gibt man 24 g gepulvertes $LiAlH_4$ und 850 ccm absol. Äther. Dann läßt man 160 g *IIa* in 150 ccm absol. Äther langsam zutropfen, kocht anschließend 3 Stdn. unter Rückfluß, kühlt auf 0° und zersetzt vorsichtig mit 30 ccm Wasser. Mit etwa 200 ccm 20-proz. Schwefelsäure löst man die Hydroxyde, extrahiert nach dem Neutralisieren mit festem $NaHCO_3$ 5mal mit Äther und trocknet über Na_2SO_4. Der Äther wird entfernt und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Ausbeute 147 g (92%) farbloses Öl vom $Sdp._{0.15}$ 120—124°, das in der Vorlage zu langen Nadeln erstarrt; Schmp. 54.5° (aus Petroläther).

$C_{11}H_{20}O_2$ (184.3) Ber. C 71.69 H 10.94 Gef. C 71.59 H 10.99

Ditosylat IIe: Eine auf 0° gekühlte Lösung von 14 g *IId* in 70 ccm trockenem *Pyridin* wird in kleinen Anteilen mit 36 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt. Nach 2stdg. Stehenlassen bei 0° wird noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten und dann das Reaktionsgemisch, in dem sich Pyridin-hydrochlorid kristallin abgeschieden hat, langsam zu einem Gemisch aus 60 ccm konz. Salzsäure und 60 g Eis gegeben, wobei auch von außen gekühlt wird. Nach kurzer Zeit kristallisiert das zuerst ölig ausfallende IIe; es wird nach einigem Stehenlassen im Kältebad

[9] vgl. Lit.[3], dort S. 49.

abgesaugt. Man wäscht nacheinander mit verd. Salzsäure und Wasser und saugt trocken. Aus Methanol werden 37 g (97%) farblose Kristalle vom Schmp. 86–87° erhalten.

$C_{25}H_{32}O_6S_2$ (492.6) Ber. C 60.95 H 6.53 S 13.01 Gef. C 61.02 H 6.64 S 12.93

Bis-{spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-malonsäurediäthylester (IIIa). — 1.6 g *Natrium* werden in 40 ccm absol. Xylol granuliert; das Xylol wird dekantiert und das Natrium mit 150 ccm absol. Toluol in einen 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) gespült. Dann läßt man 12 g *Malonsäurediäthylester* zutropfen, erhitzt im Ölbad langsam auf 150°, tropft 11.5 g *Ic* in 50 ccm absol. Toluol zu und kocht 10 Stdn. unter Rückfluß. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 6 g (55%) *IIa* vom $Sdp._{0.15}$ 108–115°.

Der *Rückstand* wird im Säbelkolben destilliert; farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{0.3}$ 150°, die zu Kristallen erstarrt. Ausbeute 1.6 g (20%) IIIa vom Schmp. 48° (aus Methanol).

$C_{23}H_{36}O_4$ (376.5) Ber. C 73.36 H 9.64 Gef. C 73.52 H 9.48

Bis-{spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-malonsäure (IIIb). - 1.2 g *IIIa* werden mit 20 ccm 20-proz. absol. äthanol. *KOH*-Lösung 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Äthanol wird abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und unter Kühlung langsam zu 15 ccm 50-proz. Schwefelsäure gegeben. Die Dicarbonsäure wird abgesaugt und aus 40-proz. Essigsäure umkristallisiert. Ausbeute 0.8 g (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 152° (unter Decarboxylierung zu IIIc).

$C_{19}H_{28}O_4$ (320.4) Ber. C 71.22 H 8.81 Gef. C 71.32 H 8.72

Bis-{spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-essigsäure (IIIc). — Die *Malonsäure IIIb* wird bei *150 bis 200°* (Ölbad) decarboxyliert. Beim Anreiben der Schmelze erstarrt die Monocarbonsäure IIIc; farblose Kristalle vom Schmp. 62° (aus 75-proz. Essigsäure). — Eine C,H-Bestimmung konnte wegen Substanzmangels nicht ausgeführt werden.

3-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (IVa). — In einem 500-ccm-Dreihalskolben werden 6 g *Natrium* in 50 ccm absol. Xylol granuliert und mit 250 ccm absol. Xylol aufgefüllt. Man läßt 35 g *Malonsäurediäthylester* zutropfen, kocht kurz unter Rückfluß und gibt dann zu der klaren Lösung in kleinen Anteilen 38 g *IIe*. Es wird noch 11 Stdn. bei 150–160° (Ölbad) gehalten und nach dem Erkalten mit 60 ccm Wasser versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Xylol i. Vak. entfernt und der Rückstand mit der doppelten Menge absol. Äthanol versetzt. Bei Eis/NaCl-Kühlung scheiden sich 0.3 g Ausgangsmaterial ab; dieses wird abgesaugt und das Filtrat vom Äthanol befreit. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Malonsäurediäthylesters i.Vak. erhält man 17 g (71%) IVa vom $Sdp._{0.05}$ 124–132°; nach Redestillation farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{0.1}$ 131°.

$C_{18}H_{28}O_4$ (308.4) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.15 H 8.98

Harnstoffderivat: Man erhält analog der in Lit.[9] angegebenen Vorschrift aus *IVa* nach dem Umkristallisieren aus Propanol 0.85 g (40%) *6.8-Diaza-5.7.9-trioxo-2-{spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]nonan* (VII) als farblose, perlmuttglänzende Blättchen vom Schmp. 265 bis 267° (Zers.).

$C_{15}H_{20}N_2O_3$ (276.3) Ber. C 65.19 H 7.30 N 10.14 Gef. C 64.91 H 6.83 N 10.58

3-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-(1.1)-bis-hydroxymethyl-cyclobutan (IVb). — In einen 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) gibt

man 4 g gepulvertes $LiAlH_4$ und 180 ccm absol. Äther. Dann läßt man 16 g *IVa* in 100 ccm absol. Äther langsam zutropfen, kocht 1 Stde. unter Rückfluß und versetzt in der Kälte vorsichtig mit 20 ccm Wasser. Man filtriert vom Äther ab und löst alles Hydroxyd durch Zugabe von 80 ccm 20-proz. Schwefelsäure, wobei sich IVb fest abscheidet. Es wird in Äther aufgenommen und die wäßrige Phase 4mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden 1 mal mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung geschüttelt und dann über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man 11.5 g (95%) IVb; farblose Blättchen vom Schmp. 95° (3mal aus Petroläther).

$C_{14}H_{24}O_2$ (224.3) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.75 H 10.55

Ditosylat IVc: Eine mit Eis/NaCl gekühlte Lösung von 10.5 g *IVb* in 80 ccm trockenem *Pyridin* wird mit 21 g *p-Toluolsulfochlorid* in kleinen Anteilen versetzt. Nach 2stdg. Stehenlassen bei 0° hält man 12 Stdn. bei Raumtemperatur und läßt dann langsam zu 110 ccm konz. Salzsäure + 110 g Eis laufen. Unter Eis/NaCl-Kühlung kristallisiert beim Anreiben das ausgeschiedene ölige IVc, das abgesaugt und nacheinander mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen wird. Aus Methanol lange, farblose Nadeln vom Schmp. 93°; Ausbeute 22 g (88%).

$C_{28}H_{36}O_6S_2$ (532.7) Ber. C 63.13 H 6.81 S 12.04 Gef. C 63.26 H 6.91 S 12.18

6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (Va). — In einem 2-*l*-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) werden 22 g *Natrium* in 150 ccm absol. Xylol granuliert und mit 850 ccm absol. Xylol aufgefüllt. Unter Rühren läßt man 110 g *Malonsäurediäthylester* zutropfen und heizt im Ölbad langsam auf 150°. Zu der klaren, kochenden Lösung werden 105 g *IVc* in kleinen Anteilen gegeben; dann wird 22 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit 400 ccm Wasser, zentrifugiert und saugt die festen Anteile ab. Es werden 14 g *Dinatriumsalz von Vb* erhalten (verunreinigt mit wenig IVc). Die wäßrige Phase des Filtrats wird 1 mal mit Xylol extrahiert, und die vereinigten Xylollösungen werden nacheinander mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und dann über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit der doppelten Menge absol. Äthanol versetzt. Das bei Eis/NaCl-Kühlung nach kurzer Zeit abgeschiedene Ditosylat IVc (etwa 0.5 g) wird abgesaugt und das Äthanol abdestilliert. Nach dem Entfernen des überschüssigen Malonsäurediäthylesters i. Vak. werden 25 g (40%) *Va* vom $Sdp._{0.01}$ 144—145° erhalten; fast farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{0.01}$ 141° (nach zweimaliger Destillation).

$C_{21}H_{32}O_4$ (348.5) Ber. C 72.38 H 9.26 Gef. C 72.27 H 9.39

6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.2) (Vb). — 50 g *Va* werden mit 40 g *KOH* in 400 ccm Methanol 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das nach dem Erkalten abgeschiedene *Dikaliumsalz von Vb* wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen, in wenig Wasser gelöst und unter kräftigem Rühren zu 50-proz. *Schwefelsäure* gegeben. Die *Dicarbonsäure Vb* wird im Scheidetrichter durch Schütteln mit Äther in Lösung gebracht. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird der Äther entfernt; Ausbeute 30 g (71%) leicht gelb gefärbtes Produkt, das zur Reinigung 8mal aus 40-proz. Essigsäure umkristallisiert wird (Temperatur nicht über 100°!). Lange, farblose Nadeln, die ab 158° sintern und bei 169° (unter Decarboxylierung zur Monocarbonsäure Vc) schmelzen.

$C_{17}H_{24}O_4$ (292.4) Ber. C 69.83 H 8.27 Gef. C 69.91 H 8.16

6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2) (Vc). — 39 g *Vb* werden 1.5 Stdn. bei *190—210°* (Ölbad) gehalten. Die nach dem Erkalten braun gefärbte, feste Carbonsäure Vc wird durch Destillation gereinigt. Ausbeute 28 g (85%) Vc vom $Sdp._{0.02}$ 130 bis 135°, das in der Vorlage sofort zu langen Nadeln erstarrt. Es sublimiert bei 120°/0.15 Torr; Schmp. 50°. Farblose Nadeln vom Schmp. 52—53° (2mal aus 75-proz. Essigsäure).

$C_{16}H_{24}O_2$ (248.4) Ber. C 77.37 H 9.74 Gef. C 77.18 H 9.74

6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2)-chlorid (Vd). — 8 g *Vc* werden mit 50 ccm frisch dest. $SOCl_2$ im Wasserbad 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung geschieht analog Id; Ausbeute 8 g (92%) farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom $Sdp._{0.06}$ 104—106°.

6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-(2)-hydroxymethyl-spiro[3.3]heptan (Ve). — Aus 1.5 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 160 ccm absol. Äther und 8 g *Va* in 100 ccm absol. Äther werden analog Ib 6.5 g (87%) farbloses, zähflüssiges Öl vom $Sdp._{0.01}$ 98—100° erhalten.

$C_{16}H_{26}O$ (234.4) Ber. C 81.99 H 11.18 Gef. C 81.95 H 11.01

Tosylat Vf: Die Veresterung einer Lösung von 5 g *Ve* in 40 ccm trockenem *Pyridin* mit 5 g *p-Toluolsulfochlorid* geschieht analog Ic (S. 80). Aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 51—52°; Ausbeute 8 g (96%).

$C_{23}H_{32}O_3S$ (388.6) Ber. C 71.10 H 8.30 S 8.24 Gef. C 71.45 H 8.15 S 8.17

⟨6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl⟩-malonsäurediäthylester (VIIIa). — In einem 500-ccm-Dreihalskolben werden 0.9 g *Natrium* in 50 ccm absol. Xylol granuliert und mit 80 ccm absol. Xylol aufgefüllt. Dazu läßt man 11 g *Malonsäurediäthylester* tropfen und zur klaren Lösung anschließend bei 140° (Ölbad) 8 g *Vf* in 100 ccm absol. Xylol. Es wird 5 Stdn. bei 150—160° (Ölbad) gehalten und nach dem Erkalten mit 50 ccm Wasser versetzt. Man arbeitet wie üblich auf und erhält 6 g (75%) VIIIa als farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{0.01}$ 142—144°.

$C_{23}H_{36}O_4$ (376.5) Ber. C 73.36 H 9.64 Gef. C 73.58 H 9.64

2-⟨6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl⟩-propandiol-(1.3) (VIIIb). — Man läßt 5 g *VIIIa* in 50 ccm absol. Äther unter Rühren zu einer Suspension von 1 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 200 ccm absol. Äther tropfen. Dann wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Der Äther wird abdestilliert, und nach schwachem Evakuieren kristallisiert der Rückstand im Kolben: 3.5 g (88%) VIIIb vom Schmp. 95—97° (aus Petroläther); farblose Nadeln vom Schmp. 97—98° (4mal aus Petroläther).

$C_{19}H_{32}O_2$ (292.5) Ber. C 78.03 H 11.03 Gef. C 77.85 H 10.69

Ditosylat VIIIc: 9.5 g *VIIIb* in 70 ccm trockenem *Pyridin* werden auf 0° gekühlt und mit 14 g *p-Toluolsulfochlorid* in kleinen Anteilen versetzt. Das nach der üblichen Aufarbeitung ölig anfallende Ditosylat VIIIc wird mit einigen Tropfen Äther angerieben. Nach kurzem Stehenlassen im Eisbad saugt man ab und wäscht nacheinander mit verd. Salzsäure und Wasser. Es wird im Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet. Ausbeute 18 g (92%) farblose Blättchen vom Schmp. 69—70° (3mal aus Petroläther); aus Methanol beim langsamen Abkühlen lange Nadeln.

$C_{33}H_{44}O_6S_2$ (600.7) Ber. C 65.98 H 7.38 S 10.66 Gef. C 66.03 H 7.28 S 10.76

3-⟨6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl⟩-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (IXa). — In einem 500-ccm-Dreihalskolben werden 1.3 g *Natrium* in 50 ccm absol. Xylol granuliert und mit 200 ccm absol. Xylol aufgefüllt. Dann läßt man 8 g *Malonsäurediäthylester* unter Rühren zutropfen und gibt bei 150° (Ölbad) 10 g *Ditosylat VIIIc* hinzu. Nach 16stdg. Erhitzen auf 150—160° (Ölbad) wird mit 200 ccm Wasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Es werden 5 g (70%) hellgelbes Öl vom $Sdp._{0.02}$ 180—185° erhalten. Farbloses, dickflüssiges Öl vom $Sdp._{0.01}$ 174—176° (nach zweimaliger Destillation).

$C_{26}H_{40}O_4$ (416.6) Ber. C 74.96 H 9.68 Gef. C 75.17 H 9.64

3-⟨6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl⟩-(1.1)-bis-hydroxymethyl-cyclobutan (IXb). — 3.5 g *IXa* in 50 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren zu einer Suspension von 1 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 180 ccm absol. Äther tropfen. Es wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und wie üblich sauer aufgearbeitet. Man erhält 3 g (100%) farbloses Diol; farblose, sich fettig anfühlende Schuppen vom Schmp. 128—129° (aus Ligroin).

$C_{22}H_{36}O_2$ (332.5) Ber. C 79.46 H 10.92 Gef. C 79.72 H 10.94

Ditosylat IXc: 6 g *IXb* in 40 ccm trockenem *Pyridin* werden mit 7.5 g *p-Toluolsulfochlorid* verestert. Das beim Zersetzen mit 60 ccm konz. Salzsäure + 60 g Eis anfallende IXc kristallisiert erst nach dem Anreiben mit Äther und Stehenlassen in Eis/NaCl. Ausbeute 9 g (80%); farblose, lange Nadeln vom Schmp. 71—73° (aus Methanol).

$C_{36}H_{48}O_6S_2$ (640.7) Ber. C 67.48 H 7.55 S 9.99 Gef. C 67.68 H 6.70 S 10.02

6-⟨6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl⟩-spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (Xa). — In einem 500-ccm-Dreihalskolben werden 1.3 g *Natrium* in 50 ccm absol. Xylol granuliert und mit 200 ccm absol. Xylol aufgefüllt. Dann läßt man 8 g *Malonsäurediäthylester* und anschließend bei 150° (Ölbad) 9 g *IXc* in 40 ccm absol. Xylol zutropfen. Es wird 17 Stdn. bei 150—160° (Ölbad) gehalten. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 2.5 g (40%) gelben, dickflüssigen Rohester vom $Sdp._{0.01}$ 180—185°.

6-⟨6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl⟩-spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.2) (Xb). — 2.5 g *roher Diester Xa* werden mit 2 g *KOH* in 50 ccm absol. Äthanol 5 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß gekocht, wobei sich das *Dikaliumsalz von Xb* kristallin abscheidet. Es wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, in 30 ccm Wasser gelöst und zu 30 ccm 0° kalter 50-proz. *Schwefelsäure* gegeben. Die *Dicarbonsäure Xb* scheidet sich in farblosen Flocken ab und wird nach kurzer Zeit abgesaugt; Ausbeute 1.5 g (70%). Aus 75-proz. Essigsäure farblose Nadeln vom Schmp. 169—171° (unter Decarboxylierung zur Monocarbonsäure Xc).

$C_{25}H_{36}O_4$ (400.5) Ber. C 74.96 H 9.06 Gef. C 75.14 H 9.02

6-⟨6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl⟩-spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2) (Xc). — 0.6 g *Xb* werden zur Decarboxylierung 30 Min. bei *200°* (Ölbad) gehalten. Nach dem Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer dunklen, kristallinen Masse, die bei 175°/0.01 Torr (Ölbad) sublimiert wird; Ausbeute 0.47 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp. 72° (aus 95-proz. Essigsäure).

$C_{24}H_{36}O_2$ (356.5) Ber. C 80.85 H 10.18 Gef. C 80.84 H 10.27

Spiro[3.3]heptyl-(2)-essigsäureäthylester (XIa). – In einen 2-*l*-Dreihalskolben (Rührer und Thermometer), der 1.2 *l* Äther + 400 ccm 40-proz. KOH-Lösung enthält, werden unter Rühren und starker Kühlung 135 g Nitrosomethylharnstoff so gegeben, daß die Innentemperatur 0° nicht übersteigt. Dann wird dekantiert und die Ätherlösung 4 Stdn. über KOH getrocknet. – Man filtriert die äther. *Diazomethan*-Lösung in einen 2-*l*-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter, Thermometer und $CaCl_2$-Rohr), kühlt auf 0° und läßt eine Lösung von 50 g *Id* in 150 ccm absol. Äther so zutropfen, daß die Temperatur im Innern 0–4° nicht übersteigt. Anschließend rührt man 1 Stde. bei Raumtemperatur und läßt 12 Stdn. stehen. Der Äther wird i. Vak. abgezogen (Bad <30°), das Diazoketon in 500 ccm absol. Äthanol gelöst und bei 75° (Bad) durch Zugabe kleiner Portionen trockenen Silberoxids (aus 20 g $AgNO_3$) in XIa übergeführt. Nach 4–5 Stdn. ist die Reaktion beendet; es wird kurz mit Tierkohle aufgekocht und filtriert. Das Äthanol wird entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert; Ausbeute 30 g (53%). Der reine Ester ist eine farblose, fruchtartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.$_{12}$ 100–102° (destilliert trotz Zugabe von Antischaummittel unter heftigem Schäumen).

$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 72.93 H 9.73

β-{Spiro[3.3]heptyl-(2)}-äthanol (XIb). – 28 g *XIa* in 50 ccm absol. Äther werden mit 13 g gepulvertem $LiAlH_4$ und 300 ccm absol. Äther analog Ib reduziert. Man erhält 19.5 g (90%) farblose Flüssigkeit vom Sdp.$_{12}$ 99°.

$C_9H_{16}O$ (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 76.76 H 11.52

Tosylat XIc: 19.5 g *XIb* werden in 70 ccm trockenem *Pyridin* mit 27 g *p-Toluolsulfochlorid* in kleinen Anteilen umgesetzt. Man läßt über Nacht stehen und zersetzt dann mit 100 ccm konz. Salzsäure + 100 g Eis. Man nimmt in Äther auf und trocknet über Na_2SO_4. Nach dem Abziehen des Äthers erhält man 34 g (85%) hellbraunes Öl.

⟨β-{Spiro[3.3]heptyl-(2)}-äthyl⟩-malonsäurediäthylester (XIIa). – In einem 1-*l*-Dreihalskolben werden 5.5 g *Natrium* in 100 ccm absol. Xylol granuliert und mit 250 ccm absol. Xylol aufgefüllt. Dann läßt man 70 g *Malonsäurediäthylester* unter Rühren zutropfen, heizt auf 150° (Ölbad), bis eine klare Lösung entstanden ist, und gibt 34 g *rohes XIc* in 200 ccm Xylol in mehreren Anteilen hinzu. Es wird 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten mit 300 ccm Wasser versetzt. Die übliche Aufarbeitung liefert 29 g (82%) farblose Flüssigkeit vom Sdp.$_{0.01}$ 97°.

$C_{16}H_{26}O_4$ (282.4) Ber. C 68.05 H 9.28 Gef. C 67.98 H 9.26

2-⟨β-{Spiro[3.3]heptyl-(2)}-äthyl⟩-propandiol-(1.3) (XIIb). – 28 g *XIIa* in 60 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren zu einer Suspension von 6 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 300 ccm absol. Äther tropfen. Nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß wird wie üblich sauer aufgearbeitet. Der Äther wird entfernt und XIIb bleibt als farblose Kristalle zurück. Ausbeute 20 g (99%) vom Sdp.$_{0.05}$ 127–130°; lange, seidige Nadeln vom Schmp. 71–72° (aus Ligroin).

$C_{12}H_{22}O_2$ (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Gef. C 72.88 H 10.93

Ditosylat XIIc: 22 g *XIIb* in 100 ccm trockenem *Pyridin* werden bei –5° mit 44 g *p-Toluolsulfochlorid* in kleinen Anteilen versetzt. Nach 6 Stdn. wird mit 150 ccm konz. Salzsäure + 150 g Eis zersetzt und durch Anreiben mit wenig Methanol im Eis/NaCl-Bad kristallisiert.

Ausbeute nach dem Trocknen über $CaCl_2$ im Exsikkator 50 g (91%); farblose Nadeln vom Schmp. 76—77° (aus Methanol).

$C_{26}H_{34}O_6S_2$ (506.5) Ber. C 61.65 H 6.77 S 12.66 Gef. C 61.85 H 6.82 S 12.80 12.73

3-⟨β-{Spiro[3.3]heptyl-(2)}-äthyl⟩-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (XIIIa). — In einem 1-*l*-Dreihalskolben werden 7.5 g *Natrium* in 100 ccm absol. Xylol granuliert und mit 250 ccm absol. Xylol aufgefüllt. Dazu läßt man 45 g *Malonsäurediäthylester* tropfen, gibt zur klaren Lösung bei 150° (Ölbad) 50 g *XIIc* in 100 ccm absol. Xylol und hält 15 Stdn. bei 150—160° (Ölbad). Nach dem Erkalten versetzt man mit 200 ccm Wasser und arbeitet analog den vorhergehenden Malonester-Synthesen (S. 80) auf. Ausbeute 17 g (53%) hellgelbe Flüssigkeit; farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{0.01}$ 130—132° (2 mal destilliert).

$C_{19}H_{30}O_4$ (322.4) Ber. C 70.77 H 9.38 Gef. C 70.96 H 9.20

3-⟨β-{Spiro[3.3]heptyl-(2)}-äthyl⟩-(1.1)-bis-hydroxymethyl-cyclobutan (XIIIb). — 12 g *XIIIa* in 100 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren zu einer Suspension von 3 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 200 ccm absol. Äther tropfen. Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß wird wie üblich aufgearbeitet. Es bleiben 9 g (100%) kristallines Diol XIIIb zurück; farblose, lange Nadeln vom Schmp. 99—100° (aus Ligroin).

$C_{15}H_{26}O_2$ (238.4) Ber. C 75.58 H 11.00 Gef. C 75.49 H 10.82

Ditosylat XIIIc: 9 g *XIIIb* in 45 ccm trockenem *Pyridin* werden bei —5° mit 15 g *p-Toluolsulfochlorid* in kleinen Anteilen versetzt. Nach Zugabe von 60 ccm konz. Salzsäure + 60 g Eis und kurzem Stehenlassen in Eis/NaCl wird mit Äther angerieben; Ausbeute 20 g (100%) krist. XIIIc. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 75° (aus Methanol).

$C_{29}H_{38}O_6S_2$ (546.7) Ber. C 63.72 H 7.01 S 11.73 Gef. C 63.74 H 6.96 S 11.74

6-⟨β-{Spiro[3.3]heptyl-(2)}-äthyl⟩-spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (XIVa). In einem 500-ccm-Dreihalskolben werden 5 g *Natrium* in 50 ccm absol. Xylol granuliert und mit 220 ccm absol. Xylol aufgefüllt. Dann läßt man 25 g *Malonsäurediäthylester* zutropfen und gibt bei 150° (Ölbad) zur klaren Lösung 20 g *XIIIc*. Man kocht 17 Stdn. bei 150—160° (Ölbad) und versetzt nach dem Erkalten mit 150 ccm Wasser. Es wird wie üblich aufgearbeitet; Ausbeute 6.5 g (50%) hellgelbe Flüssigkeit vom $Sdp._{0.01}$ 140—146°. Farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{0.01}$ 143—144° (2 mal destilliert).

$C_{22}H_{34}O_4$ (362.5) Ber. C 72.89 H 9.45 Gef. C 72.79 H 9.35

6-⟨β-{Spiro[3.3]heptyl-(2)}-äthyl⟩-spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.2) (XIVb). — 5 g *XIVa* werden mit 4 g *KOH* in 80 ccm absol. Äthanol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das *Dikaliumsalz von XIVb* scheidet sich kristallin ab; es wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Man löst es in 40 ccm Wasser und gibt zu 40 ccm auf 0° gekühlte 50-proz. *Schwefelsäure*. Nach kurzer Zeit scheiden sich 3 g (100%) farblose Kristalle ab; 4mal aus 40-proz. Essigsäure umkristallisiert, schmelzen die farblosen Blättchen bei 169—171° (unter Decarboxylierung zur Monocarbonsäure XIVc).

$C_{18}H_{26}O_4$ (306.4) Ber. C 70.56 H 8.55 Gef. C 70.49 H 8.50

6-⟨β-{Spiro[3.3]heptyl-(2)}-äthyl⟩-spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2) (XIVc). — 2.8 g *XIVb* werden 30 Min. bei *200°* (Ölbad) gehalten. Wenn die heftige CO_2-Entwicklung beendet ist,

läßt man abkühlen und destilliert die feste, braune Masse; Ausbeute 2 g (90%) vom $Sdp._{0.04}$ 150–155°; farblose Nadeln vom Schmp. 76–77° (aus 80-proz. Essigsäure).

$C_{17}H_{26}O_2$ (262.4) Ber. C 77.82 H 9.99 Gef. C 77.75 H 9.86

2.12-Bis-{spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-7.15-dioxo-tetraspiro[3.1.1.1.3.1.1.1]hexadecan (XV). In einen 250-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) gibt man 8 g *Vd* in 50 ccm absol. Benzol und füllt die Apparatur mit N_2. Dann läßt man 5 g trockenes *Triäthylamin* in 30 ccm absol. Benzol unter Rühren langsam zutropfen und kocht 8 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird das Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt und 2mal mit Benzol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden nacheinander mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Benzols i. Vak. bleibt ein braunes Öl zurück, aus dem sich Kristalle abscheiden. Es wird mit wenig Methanol versetzt, mit Aceton/CO_2 gekühlt, abgesaugt und mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen. Man erhält 1.5 g (20%) hellbraune Kristalle; aus absol. Äthanol farblose, stark verfilzte Nadeln vom Schmp. 121–124° (Sintern ab 107°).

$C_{32}H_{44}O_2$ (460.7) Ber. C 83.43 H 9.63 Gef. C 83.48 H 9.71

Dioxim: 0.25 g *XV* werden mit 0.25 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* in 2 ccm trockenem Pyridin + 2 ccm absol. Äthanol im Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittelgemisch wird i. Vak. abdestilliert und der feste Rückstand mit 3 ccm Wasser verrührt. Man saugt ab und kristallisiert aus viel absol. Äthanol um; Ausbeute 0.16 g (60%) farblose Kristalle vom Schmp. 216–218° (Zers.).

$C_{32}H_{46}N_2O_2$ (490.7) Ber. C 78.32 H 9.45 N 5.71 Gef. C 78.49 H 9.39 N 5.82

2.16-Bis-{spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-8.11.20.23-tetrathia-hexaspiro[3.1.0.4.0.1.3.1.0.4.0.1]-tetracosan (XVI). – 1.3 g *XV* werden im Reagenzglas mit 0.75 g (0.68 ccm) *Dithioäthylenglykol* (20-proz. Überschuß) und 0.35 ccm BF_3-*ätherat* versetzt. Es tritt starke Erwärmung auf, Verfärbung nach Hellgelb und Verflüssigung zu einer dicken, nicht klaren Masse. Die gebildete Tetrathia-Verbindung XVI konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde deshalb roh weiterverarbeitet.

2.12-Bis-{spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-tetraspiro[3.1.1.1.3.1.1.1]hexadecan (XVII). – Das gesamte rohe *XVI* wird so oft mit Methanol verrieben, bis das dekantierte Methanol nicht mehr sauer reagiert. Dann wird es in 30 ccm Benzol + 25 ccm Äthanol gelöst und nach Zugabe von 30 ccm einer dickflüssigen, methanol. Suspension von *Raney-Nickel* 30 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Raney-Nickel wird abfiltriert, 3mal mit Methanol und 1mal mit Benzol ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus einem kleinen Claisenkolben destilliert; Ausbeute 0.5 g (40%) hellgelbes Öl vom $Sdp._{0.01}$ 196–200°. Bei der Redestillation wird eine fast farblose Flüssigkeit erhalten, aus der sich farblose Kristalle abscheiden. Auch nach mehrtägigem Stehenlassen ist das Destillat nicht völlig kristallisiert; die Kristalle werden abgesaugt und mit 80-proz. Aceton gewaschen. Der Kohlenwasserstoff XVII wird 2mal aus Methanol umkristallisiert (es muß ziemlich lange erhitzt werden, bis das Öl in Lösung geht). Beim langsamen Abkühlen werden farblose Blättchen vom Schmp. 50–56° erhalten.

$C_{32}H_{48}$ (432.7) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.94 H 11.20 Mol.-Gew. 404.5

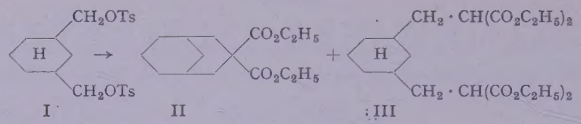
SONDERDRUCK AUS
DIE
NATURWISSENSCHAFTEN
SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1964 HEFT 16, S. 383 51. JAHRGANG

Ein neuer Weg in die Bicyclo[3.3.1]nonan- und Bicyclo[3.2.1]octan-Reihe

Im Zusammenhang mit unseren Versuchen zur Darstellung von Polyspiro[3.3]heptyl-(2)-Verbindungen mit alternierenden Alkylengruppen[1]) haben wir 1.1.3.3-Tetra-hydroxymethyl-propan-tetratosylat (Fp. 148 bis 149°) — hergestellt aus Propan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-tetraäthylester durch $LiAlH_4$-Reduktion und Veresterung mit p-Toluol-sulfochlorid — mit Na-malonsäure-diäthylester umgesetzt. Wir isolierten in 15%iger Ausbeute ein hellgelbes Öl vom $Sdp._{0,02}$ 160 bis 162°, das wahrscheinlich ein Gemisch aus dem erwarteten 3.3.3'.3'-Tetracarbäthoxy-di-cyclobutyl-(1.1')-methan und Bicyclo[3.3.1]-nonan-tetracarbonsäure-(3.3.7.7)-tetraäthylester ist. Die Trennung in die beiden Komponenten durch fraktionierte Destillation gelingt nicht. Aus dem durch Verseifung und Decarboxylierung des Estergemisches anfallenden Rohprodukt wird durch Sublimation bei 170 bis 180°/0,01 Torr eine Dicarbonsäure $C_{11}H_{16}O_4$ (Fp. 128 bis 130°) erhalten, deren Konstitution zur Zeit geklärt wird.

Zur Prüfung der Frage, ob aus entsprechenden 1.3-Bis-hydroxymethyl-ditosylaten und Na-malonsäure-diäthylester die Bildung von Bicyclo-Ringsystemen grundsätzlich möglich ist, brachten wir ein cis-trans-Isomerengemisch des Cyclohexan-(1.3)-bis-hydroxymethyl-ditosylats (I)[2]) — wie es sich nach katalytischer Hydrierung des Isophthalsäure-diäthylesters[3]), dessen Überführung in das Diol und Umsetzung mit p-Toluolsulfochlorid ergibt — in sied. Xylol zur Reaktion und erhielten in 45%iger Ausbeute den Bicyclo[3.3.1]nonan-dicarbonsäure-(3.3)-diäthylester (II) als farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{0,2}$ 101° und als Nebenprodukt ein höher siedendes viskoses Öl vom $Sdp._{0,02}$ 177 bis 178°, das als 1.3-Bis-$\beta.\beta$-dicarbäthoxyäthyl-cyclohexan (III) identifiziert wurde [Überführung in den bekannten Benzol-(1.3)-dipropionsäure-dimethylester vom Fp. 51 bis 52°, Lit.[4]): 51°].

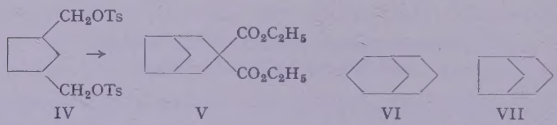
Nach Trennung der cis-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3) vom trans-Isomeren [über die Calciumsalze[2]),[5])] konnte mit dem reinen cis-Cyclohexan-(1.3)-bis-hydroxymethyl-ditosylat (Fp. 71 bis 74° in Übereinstimmung mit LEONARD, CONROW und SAUERS[2])] der Diester II in 60%iger Ausbeute erhalten werden.



I II III

Ts=$SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (p)

Ausgehend vom cis-Cyclopentan-(1.3)-bis-hydroxymethyl-ditosylat (IV)[6] entsteht analog der Bicyclo[3.2.1]octan-dicarbonsäure-(3.3)-diäthylester (V) in einer Ausbeute von 75%.



IV V VI VII

Der Strukturbeweis für II und V wurde durch Überführung in Bicyclo[3.3.1]nonan (VI) .[Fp. 143°, Lit.[7]: 145 bis 146°] bzw. Bicyclo[3.2.1]octan (VII) [Fp. 137 bis 139°, Lit.[8]: 137,5 bis 139,5°] und Vergleich der IR-Spektren von VI und VII mit authentischem Material erbracht.

Der Abbau geschah über Verseifung, Decarboxylierung und Hunsdiecker-Reaktion[9]. Die rohen Bromide wurden katalytisch mit Wasserstoff und Raney-Nickel zu den bicyclischen Kohlenwasserstoffen reduziert.

Es scheint, daß wir ein allgemein gültiges Aufbauprinzip für 3-substituierte Bicyclo-Verbindungen gefunden haben. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt; der eine von uns (S. B.) dankt der Dr. Karl-Merck-Stiftung für ein Stipendium.

Institut für Organische Chemie der Universität, Erlangen-Nürnberg

EMIL BUCHTA und SIEGFRIED BILLENSTEIN

Eingegangen am 20. März 1964

---

[1]) BILLENSTEIN, S.: Diplomarbeit Erlangen-Nürnberg 1962; siehe auch Vortrag von E. BUCHTA auf der Chemiedozenten-Tagg. in Greifswald am 24. 4. 1963 [Ref. in Angew. Chem. **75**, 868 (1963)] und im Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Bukarest am 16. 9. 1963. — [2]) LEONARD, N. J., K. CONROW u. R. R. SAUERS: J. Am. Chem. Soc. **80**, 5185 (1958). — [3]) SCHNEIDER, W., u. H. GÖTZ: Naturwissenschaften **47**, 61 (1960). — [4]) KIPPING, J. ST.: Ber. deut. chem. Ges. **21**, 36 (1888). — [5]) SKITA, A., u. R. RÖSSLER: Ber. deut. chem. Ges. **72**, 265 (1939). — [6]) BIRCH, S. F., u. R. A. DEAN: J. Chem. Soc. **1953**, 2477. — [7]) MEERWEIN, H., F. KIEL u. G. KLÖSGEN: J. prakt. Chem. [2] **104**, 183 (1922). — [8]) COPE, A. C., J. M. GRISAR u. P. E. PETERSON: J. Am. Chem. Soc. **82**, 4299 (1960). — [9]) WILSON, C. V.: Org. Reactions **9**, 332 (1957).

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

LEBENSLAUF

Am 13. November 1936 wurde ich, Siegfried Billenstein, als Sohn des Werkführers Johann Billenstein und dessen Ehefrau Anna, geb. Kolb, in Heilsbronn bei Ansbach geboren. Nach vierjähriger Volksschulzeit in Heilsbronn besuchte ich die Oberrealschule Ansbach, an der ich 1956 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1956/57 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen, wo ich im Juni 1959 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 30. Mai 1961 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ablegte. Im Anschluß daran fertigte ich unter der Leitung von Professor Dr. E. Buchta an der Universität Erlangen-Nürnberg bis zum Mai 1964 meine Diplom- und Doktorarbeit an, der im November 1964 die mündliche Doktorprüfung folgte.